

dass diese Körper ein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Silberoxyd zeigen. Im Normalpropylenbromid, wo die Bromatome entfernter von einander liegen, erfolgt blos Austausch von Brom gegen Hydroxyl; augenscheinlich ist in diesem Körper die Tendenz, Bromwasserstoff abzugeben, gering. Das gewöhnliche Propylenbromid geht keine solche einfache Umsetzung mit dem Silberoxyd ein. Dafür spaltet es leicht Bromwasserstoff ab und bildet Propionaldehyd u. s. w.

Das verschiedene Verhalten der beiden Propylenbromide erklärt sich ungezwungen aus der verschiedenen Lagerung der Bromatome in den Verbindungen und es dürfte daher das Studium der Einwirkung von Silberoxyd auf Dibromverbindungen wesentlich zur Ermittlung der Constitution dieser Verbindungen beitragen.

St. Petersburg, technologisches Institut.

298. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber die Darstellung von Propylen.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das zu unseren Versuchen erforderliche Propylen wollten wir nach dem von Claus ¹⁾ angegebenen Verfahren darstellen, nämlich durch Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub, erhielten aber kaum Spuren dieses Gases. Mehrfach abgeänderte Versuche ergaben kein günstigeres Resultat. Augenscheinlich kommt hierbei noch irgend ein Umstand in Betracht, der zur Zeit noch unbekannt ist und die widersprechenden Beobachtungen erklärt.

Bessere Resultate gab uns das Verfahren von Le Bel und Greene ²⁾, nämlich das Auftröpfeln von Propylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink.

Das Erhitzen von Propylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure gab nur eine mässige Ausbeute an Propylen. Am ergiebigsten und bequemsten erwies sich folgendes Verfahren:

In einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, bringt man 3 Theile Phosphorsäureanhydrid und lässt durch einen Scheidetrichter allmählich 4 Theile Propylalkohol zu-tröpfeln. Die Reaktion ist anfangs eine sehr heftige und muss daher der Zusatz des Alkohols sehr langsam erfolgen. Der Kolben wird abgekühlt und von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt, um das Zusammenbacken der gebildeten Phosphorsäure möglichst aufzuheben. Zuletzt

¹⁾ Diese Berichte IX, 696.

²⁾ American chem. journ. 2, 23.

kann der Zusatz des Alkohols rascher erfolgen und schliesslich kocht man, so lange noch Propylen entweicht. Natürlich ist das Gas in passender Weise zu reinigen. Verbindet man den Rückflusskühler mit einer leeren, gut gekühlten Flasche, so kann man einen Theil des nicht verbrauchten Alkohols wieder gewinnen.

Bei einem Versuche lieferten 52 g Phosphorsäureanhydrid 97 g Propylenbromid, d. h. 1 Molekül Phosphorsäure zersetzt $1\frac{1}{3}$ Moleküle Propylaldehyd. Die Ausbeute ist also eine ganz befriedigende; die Reaktion verläuft glatt, es tritt keine Schwärzung ein, die rückständige Phosphorsäure resp. Propylphosphorsäure ist weiss, und dürfte daher obiges Verfahren unzweifelhaft auch zur Darstellung der Homologen des Propylens höchst geeignet sein.

St. Petersburg, technologisches Institut.

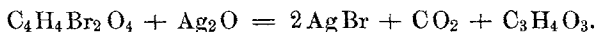
299. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Isodibrombernsteinsäure.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an unsere Versuche über das Verhalten von Dibromverbindungen gegen Silberoxyd haben wir auch Isodibrombernsteinsäure in dieser Richtung untersucht.

Bekanntlich wird Dibrombernsteinsäure von Silberoxyd in Traubensäure übergeführt. Mit Isodibrombernsteinsäure konnte daher isomere Traubensäure entstehen, oder — wenn das Brom einfach gegen Silberoxyd wirkt — eine Säure $C_4H_4O_5$, etwa die Oxymaleinsäure von Bourgoin¹⁾.

Eine Lösung von Isodibrombernsteinsäure wurde durch Baryt genau neutralisirt und die Lösung des Baryumsalzes mit 1 Molekül Silberoxyd versetzt. Es erfolgte schon in der Kälte sofort eine Einwirkung; um Nebenreaktionen zu vermeiden, liessen wir das Gemenge im Dunkeln stehen. Es schieden sich Bromsilber und Baryumcarbonat ab, und da hierbei 2.324 g saure Isodibrombernsteinsäure 1.5474 g Baryumcarbonat gaben (berechnet für 1 Molekül Baryumcarbonat = 1.656), so sieht man, dass die Reaktion nach der folgenden Gleichung verlaufen war:



Das Silberoxyd hätte demnach einfach das Brom gegen Sauerstoff ausgewechselt, die entstandene Säure war aber im Momente der Bildung in Kohlensäure und eine Säure $C_3H_4O_3$ zerfallen.

¹⁾ Bullet. de la soc. chim. 19, 4821.